

総合論文

界面吸着化学種の状態解析と分子認識

寺前 紀夫^{®*}, 内田 達也*, 山口 央*, 能智 公久*,
山下 智富*, 塩谷 武*

Characterization of molecules and molecular recognition at interfaces

Norio TERAMAE, Tatsuya UCHIDA, Akira YAMAGUCHI, Kimihisa NOCHI,
Tomohisa YAMASHITA and Takeshi SHIOYA**Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai
980-8578

(Received 8 November 1999, Accepted 9 November 1999)

Development of analytical methods sensitive to interfaces is an essential requirement to elucidate specific behaviors of molecules at liquid-solid and liquid-liquid interfaces. A resonant second harmonic generation spectroscopy is newly developed and applied to analysis of molecules at interfaces. Analysis by electrochemical STM and time-resolved total internal reflection fluorescence spectroscopy is also described. Complexation reactions and molecular recognitions at liquid-liquid interfaces are analyzed by measurements of surface tension and ion transfer polarogram, and unusual selectivity is achieved using suitable host molecules.

Keywords : liquid-liquid and solid-liquid interfaces; surface second harmonic generation (SHG); time-resolved total internal reflection fluorescence spectroscopy; scanning tunnel microscope (STM); surface tension; ion transfer polarogram.

1 緒 言

2種類の異なる物質や相が接する界面は自然界に普遍的に存在するものであり、かつ、多くの化学過程に関与している。例えば、油水界面のように相互に溶解しない2種類の溶液相間に形成される液液界面は、溶媒抽出を行う際に分配平衡や抽出速度などを考える上で必然的に考慮されるものである。また、脂質二分子膜は細胞膜の基本構成要素であり、性質の異なる細胞内外を隔てる役割と同時に膜タンパクを保持し、物質移動や信号伝達と関連する。これら液液、液膜界面のような流動性を伴う

場とは異なる、固体と液体が接する固液界面も、印刷・めっき・触媒・防食・半導体といった工業分野や電気化学・コロイド科学・触媒化学・光化学など種々の学問分野で重要な役割を果たしていることは周知の事実である。

触媒表面の反応を例にとるまでもなく、自然界における化学過程は界面で特異的に進行することが多い。そのため、界面における化学過程を原子・分子論的に理解することは、基礎学問的あるいは工学的見地から極めて重要である。界面化学現象を *in-situ* で計測・解析することで従来の知識体系に新たなページが刻まれつつあり、液液界面¹⁾²⁾や固液界面³⁾の研究に注目が集められている。本論文では、液液界面並びに固液界面に吸着した分子が

* 東北大学大学院理学研究科化学専攻: 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

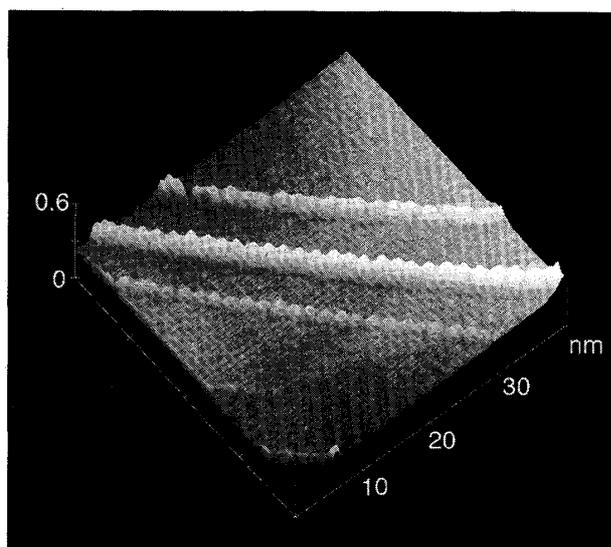


Fig. 1 STM image of iron(III) protoporphyrin on an HOPG electrode

Potential: -420 mV; Bias voltage: -110 mV; Set-point current: 500 pA

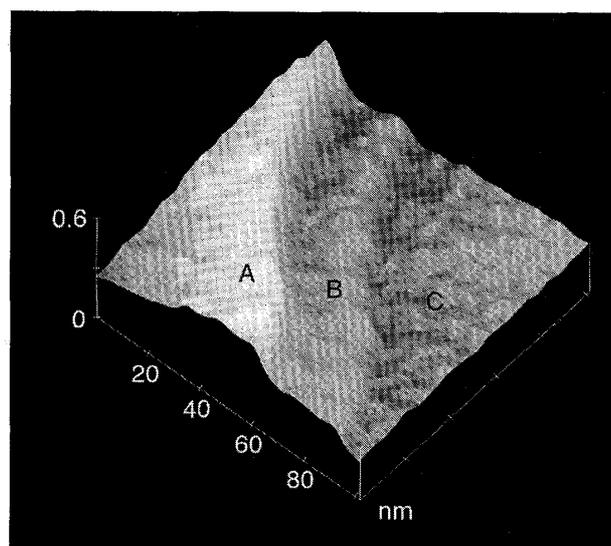


Fig. 2 STM image of iron(III) protoporphyrin on an HOPG electrode

Potential: -440 mV; Bias voltage: -130 mV; Set-point current: 220 pA

示す特異的挙動について、著者らが新たに開発した共鳴第二高調波発生分光法を始め、時間分解全反射蛍光法や電気化学 STM, 表面増強ラマン散乱, 界面張力測定などの方法を用いて解析した結果を紹介する。

2 電気化学 STM による界面吸着分子の観測

走査トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) といった原子レベルの空間分解能を持つ分析手法の出現は、界面吸着分子の解析に大きなインパクトを与え、電気化学 STM により電極表面の分子像を直接観察できるようになった^{4)~10)}。界面計測によって得られる界面吸着分子の新たな描像の例として HOPG 電極上に吸着した鉄(III)プロトポルフィリン (Fe-PP) の 0.1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液中における STM 像を Fig. 1 と Fig. 2 とに示す¹¹⁾。STM 像の測定には Digital Instruments 製の Nanoscope E を使い、探針としてはタングステンワイヤー (0.8 mm ϕ) を電解研磨し、ネールコートによる絶縁処理を施して測定に供した。Fig. 1 は 1.0×10^{-6} M の Fe-PP を含む電解質水溶液に HOPG 電極を浸漬後、電解質水溶液で十分にリンスし、Fe-PP が存在しない溶液中で観察したものである。その結果、Fe-PP が一次的に配列した鎖状構造だけが観察され、単分散した Fe-PP 分子は観察されなかった。拡大観察では下地の HOPG の炭素原子の像も明りょうに確認できることから、Fig. 1 で観察されているものは HOPG に接触した

Fe-PP 層であることが分かる。鎖状構造の高さは、図中の 3 本のうち、中央にあるやや高く現れるものについて約 0.3 nm、両側の 2 本について約 0.15 nm であり、中央部分が二分子層、両側の 2 本が単分子層の高さに相当する。一般に鉄(III)を中心金属としたポルフィリン類は、ポルフィリン環が向き合った face to face の凝集体を作ることが知られており、中央部分は二量体構造をとっているものと考えられる。一方、鎖状構造はポルフィリン環が HOPG 基板表面に対して平行に吸着して一次元配列をしており、環どうしの重なりはない。このような鎖状構造を形成する分子間相互作用については現段階ではまだ不明である。Fig. 2 は 1.0×10^{-4} M の Fe-PP を含む電解質水溶液に HOPG 電極を浸漬して Fig. 1 の場合と同様な処理を施して得た STM 像で、段差構造の存在が観察される。HOPG の単原子ステップは 0.34 nm であるのに対し、図中の A-B 面と B-C 面の段差は約 0.15 nm であることから、観測された段差構造は HOPG の原子ステップではなく、Fe-PP の多層構造によるものと考えられる。A 面及び B 面を拡大観察すると規則正しい配列をとっていることが分かり、その格子定数は Fe-PP の分子サイズにほぼ等しいものであった。この結果は、HOPG 基板上での Fe-PP の被覆率が 1 をはるかに上回ることを示すものであるが、酸化還元に伴う電荷量から見積もられる表面被覆率は約 1.2 であり、Fe-PP は HOPG で多層構造を形成するものの 2 層目

降の Fe-PP は HOPG 電極との電子移動反応に寄与しないことが示唆される。

上記の固液界面における吸着分子の観測結果は, 吸着平衡や酸化還元反応に関与する分子の状態をミクロに考察する上で有用になるものと思われる。

3 共鳴第二高調波発生分光法の開発と応用

固液界面吸着分子については STM や AFM により吸着状態を直接観察できるようになった。とはいえ, 恒常的に分子像の観察が可能という状況ではなく, また測定原理面から原子レベルで平滑な固体基板上的吸着分子にその適用が限定されることになる。吸着分子の反応性や動的過程を解析する上では, 界面吸着分子の分光学的情報取得が不可欠である。しかし, 均一系を前提とした既存の分光法では, バルク溶液相に存在する化学種による妨害を排除して, 界面吸着分子種を選択的に分離計測することはほとんど不可能である。界面に形成される非常に薄い分子層を直接的に評価するには, 界面のみに依存した物理現象を測定原理とした新しい分光法の効果的な利用が必要不可欠である。

界面選択的な分光分析手法として, 界面のように反転対称を持たない系に特有な非線形効果の利用が考えられる。非線形効果の中で第二高調波発生 (SHG) とは, 入射光 (基本波) の倍の振動数の光 (第二高調波) が界面から放出される現象である。レーザー発明の翌年, 1961 年にはこの現象が発見されており, 物質に周波数 ω の強いレーザー光を照射するとその振動電場により, 周波数 2ω の振動分極が誘起される。均一な溶液など反転対称中心を有する物質中で, この分極ベクトルは相殺されてしまうが, 反転対称性の破れた物質表界面 (固気, 固液, 気液, 液液) では有効となる。この有効な周波数 2ω の振動分極は, 周波数 2ω の振動電場, つまり周波数 2ω のコヒーレントな指向性を有する光を発する。これが SHG である。したがって, バルク相の影響を受けずに表界面からの情報を得ることが可能となる。

SHG の界面現象の解析への応用^{12)~16)}は, 近年になって注目され多くの研究が進められている。石英基板上にキャストした色素など, 固気界面吸着分子の配向評価^{17)~21)}をはじめ, 液液界面吸着分子についても吸着分子の配向解析^{22)~34)}へ応用されてきている。しかし, 現在までのところ, SHG 研究の多くは, 単一波長を基本波として測定が行われ, 配向解析あるいは物質吸着量の指標として利用されている。一方, 入射基本波の波長が界面における化学種の電子遷移に共鳴する場合に SHG 強度は飛躍的に増大することが知られており, 新規分光法

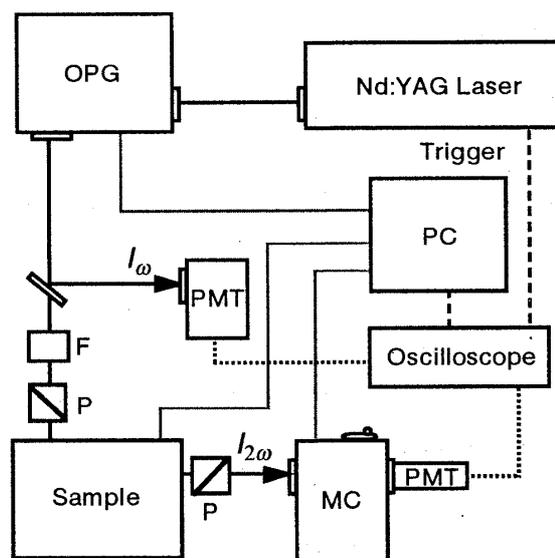


Fig. 3 Schematic diagram of the SHG measurement system

P: polarizer; F: Fresnel rhomb; PMT: photomultiplier tube; MC: monochromator; OPG: optical parametric generator; PC: personal computer

への可能性を潜在的に秘めている。

基本波の波長を走査しながら SHG を測定することで吸着種の表面密度や配向性, 電子状態に関する情報を得ることが可能となる。この SHG スペクトルは, いわば界面吸着分子に対する吸収スペクトルに対応できる。SHG の入射基本波波長依存性, すなわち SHG スペクトルの界面化学種状態分析への応用について, 固気界面や気液界面における吸着色素分子の状態解析^{35)~45)}が報告されてきているが, まだスペクトル解析可能な分光法という状態には至っていない。また, 液液界面については, 溶液相の屈折率分散の影響により測定が煩雑となるため未着手の状況にある。そこで, 溶液相の屈折率分散によって SH 光の進行方向が変化するという計測光学系上の問題点に対して, 基本波の波長掃引と連動した補正光学系を組むことで解決を図り, 液液, 固液界面吸着分子の解析を行った。

3.1 測定装置

構成試作した SHG スペクトル測定システムは, Fig. 3 に示すように光源部, 試料部及び検出部で構成されている⁴⁶⁾。光源部では, Q スイッチモードロック Nd:YAG レーザー (パルス幅: 30 ps, 繰り返し: 10 Hz, EXPLA PL2143B) の第三高調波 (355 nm, 10 mJ) を LBO 結晶を用いた光パラメトリック発生器 (OPG,

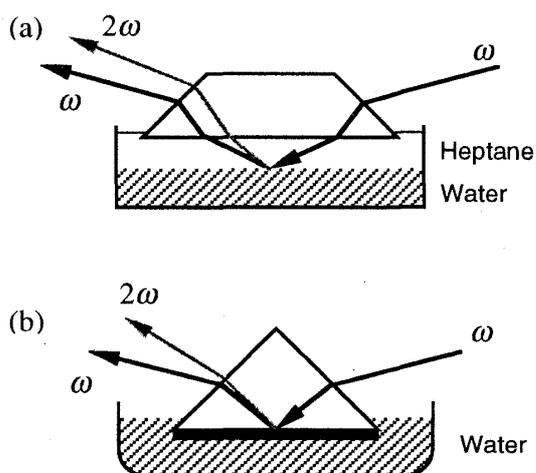


Fig. 4 Optical configurations for SHG measurements at (a) liquid/liquid and (b) solid/liquid interfaces

EXPLA 401VIR) に導入し、波長範囲 420 nm から 680 nm にわたるレーザー光を発生させ基本波として用いた。基本波の偏光はフレネル・ロムを用いて制御し、カラーフィルターによって装置から発生した第二高調波成分を除去した後、界面に照射した。基本波は界面に対して全反射条件を満足する入射角 66.4° で入射した。界面でのエネルギー密度はおよそ 0.6 mJ cm^{-2} である。界面から発生した SH 光は 2 台の自動制御回転ステージを用いて屈折率による波長分散の効果を補正し、分光器に導入した。分光器前には可視光カットフィルター及び偏光子を設置し、基本波成分を除去した後、SH 光の偏光成分を任意に選択した。

SH 光は光電子増倍管 (浜松ホトニクス: R928) を用いて検出し、デジタルオシロスコープ (Tektronix) を用いて積算した。入射光を試料直前で分岐することで基本波強度の測定も同時に行った。得られた SHG 強度は基本波強度の二乗で除し、基本波強度の変化に対する補正を行った。なお、固液界面、液液界面に対して Fig. 4 に示す光学配置で測定を行った。

3.2 第二高調波と界面張力の対応

SHG は吸着分子の電子状態や配向性、密度に関する情報を与えるため、界面における吸着平衡や吸着構造などを解析する上で有用である。一方、界面張力測定などの熱力学的手法も液液界面における吸着平衡の解析に用いられている。しかし、両手法により得られた結果を比較検討した例はなく、SHG 測定によって得られる吸着に関する熱力学パラメーターの妥当性は実験的には証

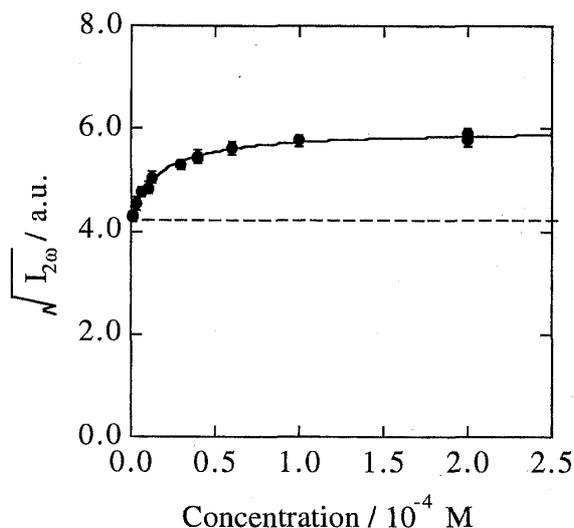


Fig. 5 Concentration isotherm of lauric acid at the heptane/water interface

The fundamental beam and SHG signal were p polarized. The solid line represents a Langmuir isotherm fitted to the plots, and the broken line represents the SHG intensity from the heptane/water interface in the absence of lauric acid.

明されていない。したがって、第一に、ヘプタン/水界面における吸着平衡の解析を界面張力と SHG の両者の測定から行い、解析結果の対応関係について検討した。更に、SHG の偏光依存性から吸着分子の配向性についても検討した。

吸着分子としてはラウリン酸を用いた。有機相としてヘプタン、水相として 0.1 M NaOH ラウリン酸水溶液を用いた。ラウリン酸水溶液の濃度は $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ に調製した。界面張力の測定は動的滴容法⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾により行った。SHG の測定では Nd^{3+} : YAG レーザーの第二高調波を入射基本波として用いた。Fig. 5 に示される SHG 強度に基づく吸着等温線は Langmuir 型であり、解析によって得られた吸着定数は $6.1 \pm 0.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であった。これに対し、界面張力測定からの得られた吸着定数は $7.1 \pm 1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ であり、両者は誤差の範囲内で良く一致した。この結果から SHG 測定によって得られる熱力学パラメーターが妥当であることを実験的に初めて証明した。更にこの結果は、界面張力測定が SHG 測定と同様に界面吸着層のみに感度を有することを示している。また、SHG の偏光依存性から吸着ラウリン酸の配向性について検討した結果、ラウリン酸の配向性は界面吸着量 (過剰量) によらず一定であることが明らかとなった⁽⁴⁹⁾。

3.3 修飾石英/水界面吸着ローダミン B の構造解析

疎水化処理した石英表面と水の界面は分離・濃縮の場として,あるいは液液界面や生体膜,イオン交換膜などのモデル系として,また触媒反応の場として用いられている.このような修飾石英/水界面における溶質分子の吸着挙動や反応性を明らかにすることは重要な課題である.そこで,疎水化処理した石英表面と水の界面におけるローダミン B (RhB) の吸着挙動及び吸着構造について,SHG 分光法を用いて検討した⁵⁰⁾.

石英基板の疎水処理は,溶融石英プリズム表面にトリメチルクロロシラン (TMS) を化学吸着させることで行った.TMS の修飾操作は以下の手順で行った.シリカ基板を熱濃硝酸中で 30 分間煮沸して表面吸着有機物を除去した後に,0.1 M NaOH 溶液に 1 分間浸漬して表面エッチングを行った.脱イオン水で洗浄後,500°C のオープン中で 12 時間乾燥して残留有機物の除去を行った.洗浄後の基板は直ちに 400 ml 乾燥トルエン,40 ml TMS の溶液中で 16 時間還流した.その後,乾燥トルエン,アセトンによって基板を各 15 分間超音波洗浄し,最終的にアセトンで洗浄した.以上の操作で作製した TMS 修飾石英基板は 80°C のオープン中で 2 時間乾燥し,その後の測定に用いた.RhB 水溶液の濃度を $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ M の範囲で調製し,0.19 M NaCl によりイオン強度を一定として 0.01 M HCl により pH を 2.0 とした.

SHG スペクトルの溶液濃度依存性の結果を Fig. 6 に示す.用いた測定条件下では修飾石英/水界面からの SHG は観測されなかった.したがって,SHG スペクトルは吸着 RhB に由来するものと考えられる.

Fig. 6(a) に示すように,バルク溶液濃度が 1.0×10^{-5} M 以下では 564 nm 付近にピークが観測された.この値はバルク溶液中における RhB 単量体の共鳴波長は 557 nm に比べて若干長波長シフトしているが,ポリメチルメタクリレート (PMMA, 563 nm) やグリセロール (562 nm) といった低極性媒質中における極大波長に良く対応している.RhB は疎水化処理した石英と水の界面に吸着しているため,吸着分子はバルク水中よりも低極性での環境にあると考えられる.したがって,564 nm に観測された SHG スペクトルのピークは,界面に吸着した RhB 単量体由来であることが示された.また, Fig. 6(a) では,スペクトル形状に変化がなく強度のみが単調増加していることから,この濃度領域において吸着量は増加するものの,会合体を形成するほどの吸着分子間の相互作用は小さいと言える.

一方,溶液濃度が 1.0×10^{-5} M 以上では, Fig. 6(b)

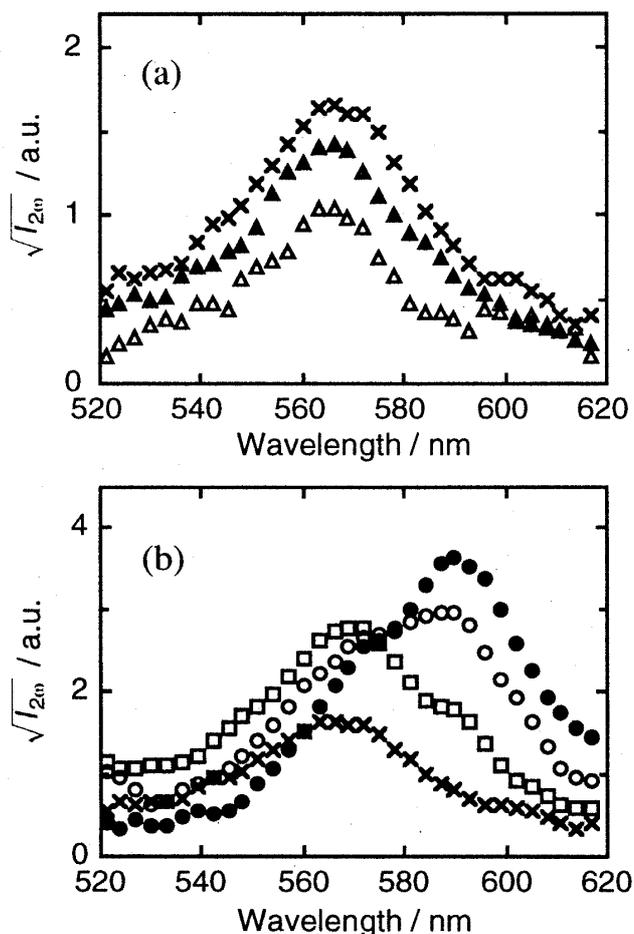


Fig. 6 Concentration dependence of SHG spectra of rhodamine B adsorbed at the hydrophobized-silica/water interface

Concentration: \triangle , 1.0×10^{-6} M; \blacktriangle , 5.0×10^{-6} M; \times , 1.0×10^{-5} M; \square , 1.0×10^{-4} M; \circ , 5.0×10^{-4} M; \bullet , 1.0×10^{-5} M. All spectra were obtained with s-in/p-out polarization condition.

に示すように,590 nm 付近に新たなピークが現れ,このピーク強度の増大に伴って,単量体を示すピークが減少する.固体表面吸着 RhB 分子については,被覆率の増加に伴う会合体の形成により,吸収や蛍光スペクトルが長波長シフトすることが知られている.したがって, Fig. 6(b) のスペクトル変化は,吸着量の増加に伴う会合体形成過程を示していると考えられる.また,励起子分裂理論によって SHG スペクトルを解釈すると,590 nm 付近におけるピークから,遷移双極子がある傾きをもって平行に配置した in-plane 型の会合体構造が示される.RhB の S_0-S_1 遷移はキサントン環の長軸方向にあることから,TMS 修飾石英/水界面において RhB はキサントン環をそろえて吸着していることが示唆される.

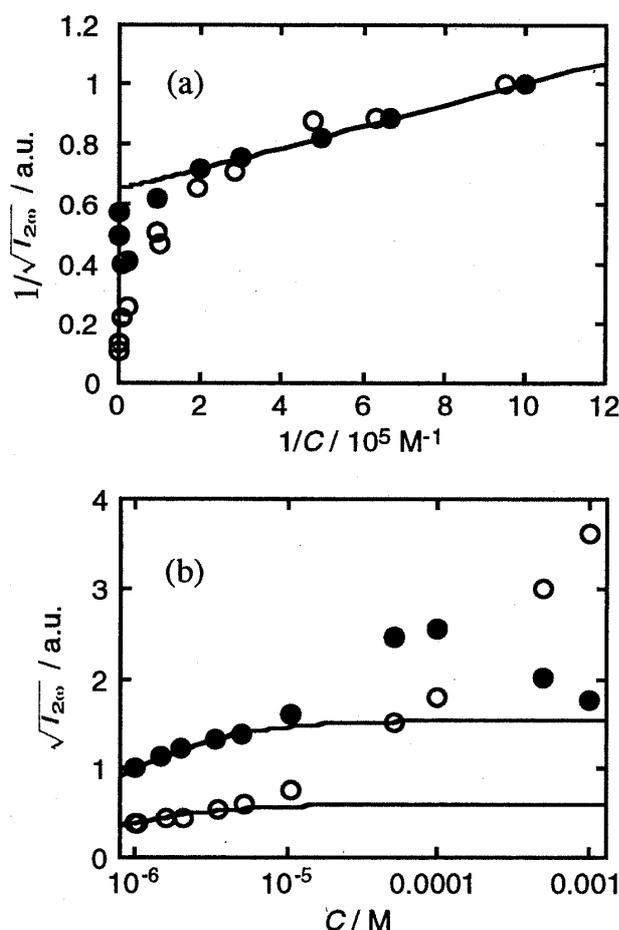


Fig. 7 Adsorption isotherms of rhodamine B at the hydrophobized-silica/water interface

Input wavelength is 563 nm (●) and 590 nm (○). In figure (a), the both data are normalized to the intensity at $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ of the bulk concentration. The solid lines are Langmuir fits to the SHG data.

以上の SHG スペクトル測定結果をまとめると、低吸着量では RhB 単量体が存在し、吸着量の増加に伴って in-plane 型の会合体が形成することが示された。

次に、会合体形成過程を検討するために吸着等温線の解析を行った。解析には、単量体の極大波長近傍の 563 nm、及び in-plane 型会合体の極大波長 590 nm の SHG 信号を用いた。吸着分子の電子状態及び配向性に変化がなければ SHG 強度の平方根は吸着量に比例する。バルク溶液濃度が $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 以下では、Fig. 7(a) に示すように Langmuir 型の単分子吸着挙動を示すことが分かった。また、この濃度領域において吸着 RhB の配向性は一定であることが SHG の入射偏光依存性の実験により確認された。

溶液濃度が $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 以上において、吸着等温線

は Langmuir 型吸着から大きくずればじめ、Fig. 7(b) に示すように挙動が入射波長によって大きく異なる。最も特徴的なことは、590 nm における SHG 強度が 564 nm のそれに比較して急激に増大し、溶液濃度の増大とともに単調増加していることである。590 nm のピークは in-plane 会合体に対応することから、吸着量の増大に伴い in-plane 型会合体が形成し始めることが示された。

以上のように、SHG スペクトル測定によって疎水化処理した石英/水界面における RhB 会合体の形成過程が明らかとなった。今回明らかとなった結果で最も特徴的なことは、水溶液中において存在するサンドイッチ型二量体を示す明確なピークが観測されなかったことである。水溶液中において RhB はサンドイッチ型二量体と平衡状態にあり、溶液濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ では二量体のモル分率は 0.56 である。しかし、RhB 分子は TMS 修飾石英/水界面では in-plane 型の会合体が優勢的に形成されると考えられる。

上記の分光学的データに基づく界面吸着種の解析を熱力学的パラメーター、すなわち、サンドイッチ型二量体の解離の自由エネルギー変化、及び RhB の界面に対する吸着の自由エネルギー変化を比較した。吸着等温線の Langmuir 式に基づく解析から、疎水化処理した石英/水界面に対する RhB 単量体の吸着定数は $1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ と算出され、この値から吸着自由エネルギー変化は $-11 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もることができる。これに対して、水溶液中におけるサンドイッチ型二量体の解離自由エネルギー変化は $-4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と報告されている。両者の値を比べると、界面にいったん吸着した RhB がサンドイッチ型の会合体を形成することは、エネルギー的に不利であることが分かる。したがって、大きな配向変化を伴うサンドイッチ型会合体は界面において形成されにくいと考えられる。この熱力学的考察は、in-plane 会合体形成や二量体の脱溶媒和といった過程を考慮しない近似的なものである。しかし、サンドイッチ型二量体の解離自由エネルギーの符号がマイナスであることから、界面においてサンドイッチ構造は不安定であると考えられる。

3.4 液液界面に吸着色素の会合状態

ヘプタン/水界面に吸着したキサンテン系色素、RhB とローダミン 110 (Rh110) の界面吸着における会合挙動を、前節で述べた TMS 修飾石英基板表面における会合挙動と対比して検討した⁵¹⁾。TMS 修飾石英基板については、水滴を用いた接触角測定で 78° の接触角を与え

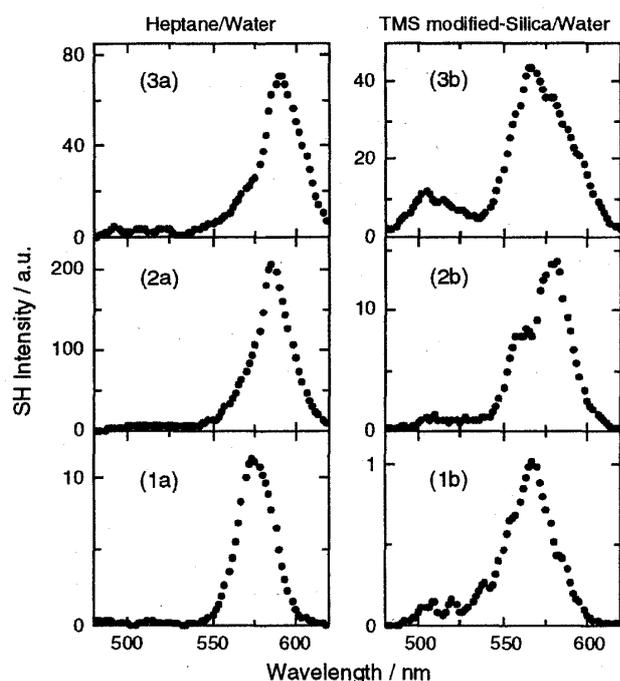


Fig. 8 SHG spectra of RhB at (a) the heptane/water interface and (b) the TMS modified-silica/water interface for various concentrations of RhB in the bulk water phase

(1a) 1.0×10^{-7} M, (2a) 1.0×10^{-4} M, (3a) 1.0×10^{-3} M, (1b) 5.0×10^{-6} M, (2b) 1.0×10^{-4} M, (3b) 1.0×10^{-3} M. The spectra were obtained using s-polarized fundamental and p-polarized SHG output.

る基板を 1 M HCl 水溶液に浸漬し, 超音波照射により TMS 修飾量の少ないもの (接触角 51°) を調製した.

ヘプタン/水界面における SHG スペクトル測定を, バルク溶液相の RhB 濃度が $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ M である場合について行った. その結果を Fig. 8 の左側に示す. 濃度が 1.0×10^{-7} から 1.0×10^{-3} M に増大すると SHG スペクトルのピーク最大波長が 575 nm から 592 nm へとレッドシフトする. これは, 前節の疎水化処理した石英基板における色素の吸着挙動と対応し, in-plane 型の会合体の形成を示唆する. 一方, 疎水性を低下させた TMS 修飾石英基板を濃度の異なる RhB 水溶液と接触させると, Fig. 8 の右側の図に示すように, 溶液濃度が 5.0×10^{-6} M と低い場合には 565 nm にピークが観測され, これは単量体の吸収に対応できる. 1.0×10^{-4} M と濃度が高くなると 578 nm にレッドシフトしたピークが現れ, in-plane 型の会合体の存在が示唆される. 更に濃度が高くなって 1.0×10^{-3} M になると 578 nm のピーク強度が低下して 513 nm にピークが観測される. このピークはサンドイッチ型二量体に対応する.

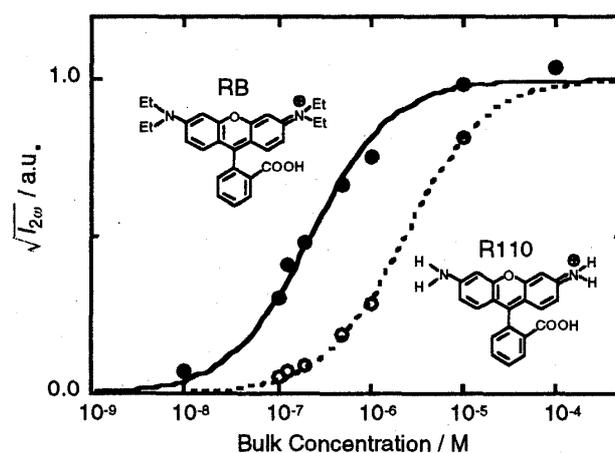


Fig. 9 Adsorption isotherms of RhB (●) and Rh110 (○) to the heptane/water interface fitted by a Langmuir model

The SH intensities were normalized to a maximum value obtained by the theoretical fitting.

液液界面における SHG スペクトルの強度を基に, RhB と Rh110 について吸着等温線を測定すると Fig. 9 の結果が得られ, Langmuir 型吸着として解析可能であった. 吸着定数は, RhB に対して $4.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, Rh110 に対して $4.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ となり, RhB の $\text{N}(\text{Et})_2$ 置換基の疎水性を反映して RhB の吸着定数が大きいものと考えられる. RhB と Rh110 の分子構造の差異を考慮すると, キサンテン環部分を界面吸着部位とみなし得る.

これらの結果は, 液液界面の疎水性によって会合構造が支配されることを示唆しており, 疎水性が強い場合には in-plane 型の, 弱い場合にはサンドイッチ型の会合体が形成され, Fig. 10 のような界面吸着様式をとるものと考えられる.

4 時間分解全反射蛍光分光法

全反射蛍光法では, 高屈折率溶媒 (有機相) 側から全反射条件で励起光を界面に入射し, 低屈折率溶媒 (水相) 側にしみ出すエバネッセント光で界面領域を光励起する. このエバネッセント光のしみ込み深さは実験条件によって異なるが, 用いる光の波長から数分の一の波長程度, つまり 100 nm 程度以上もあり, 真の意味で界面選択的とは言えない. また, 有機相に蛍光物質が存在する場合, その蛍光が界面蛍光とともに測定されてしまう. したがって, 巧妙な系の選択と高度な測定技術が要求される. しかし, 励起光源として極短パルスレーザーを利用すれば, 分子の動的性質や反応過程を, 高い時間分解

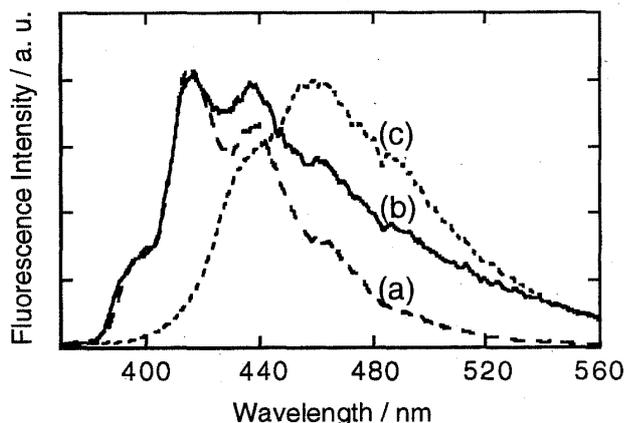


Fig. 13 Fluorescence spectra of ACA
(a) in aqueous solution, (b) at heptane/water interface, (c) in heptane solution

在を初めて実証したものである。

4.3 液液界面吸着種の溶媒和状態

ヘプタン/水界面における 9-アントラセンカルボン酸 (ACA) 蛍光ダイナミクスを時間分解全反射蛍光法によって測定し, 液液界面における酸解離及びそれに伴う溶媒和状態の変化について検討した⁵⁴⁾. 1×10^{-4} M ACA 水溶液を水相とし, ヘプタンを油相として, ACA 水溶液/ヘプタン界面における蛍光の時間分解スペクトルを測定した. Fig. 13 に光励起後 0.3 ns から 8 ns まで積分した界面蛍光のスペクトルを, ACA 水溶液及び ACA のヘプタン溶液のスペクトルとともに示す. 界面の蛍光スペクトルは両バルク溶液のスペクトルとは異なっている. 界面蛍光の時間分解スペクトルを詳細に解析したところ, 振動構造を持った蛍光 (極大波長 415 nm) が約 400 ps 及び 1.3 ns 程度の時定数で減衰し, 5 ns には 460 nm に極大波長を有するブロードな発光が顕著になることが分かった. 振動構造を有する蛍光スペクトルはプロトンが解離した ACA, 長波長側のブロードな蛍光は非極性溶媒中の酸型の ACA に特有であることが知られている. 本実験において ACA は水溶液中で解離しており, 水相に酸型はほとんど存在しない. また, この系におけるヘプタン相への ACA の分配比は 10^{-4} 以下であり, 観測された蛍光がヘプタン相に分配したものによるとは考えにくい. したがって, 光励起直後に観測される蛍光は, 界面及びバルク ACA 水溶液相に存在する解離型の ACA によるものと帰属される. 一方, 光励起後 5 ns 以降に確認できるブロードな蛍光は, 界面においてヘプタンで溶媒和された酸型の ACA によるものと推定される. 以

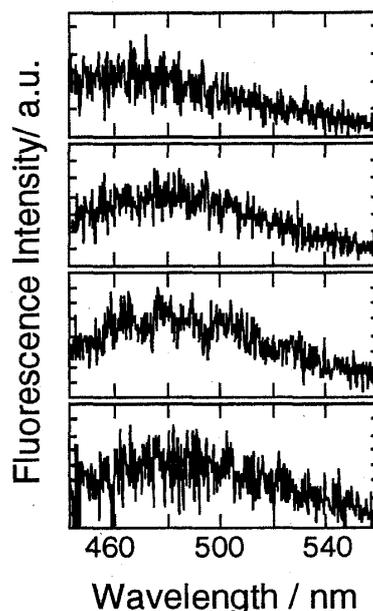


Fig. 14 Time-resolved TIR fluorescence spectra of 2-AS at the heptan/water interface
(a) $-0.1 \sim 0.2$ ns, (b) $0.2 \sim 0.5$ ns, (c) $0.5 \sim 1.1$ ns, (d) $2.5 \sim 4.0$ ns

上の結果は, バルク溶液中とは異なる酸解離平衡が, 基底状態あるいは励起状態を介して界面で成り立つことを示唆している.

また, 光誘起分子内電荷移動 (CT) を示すペンダント型界面活性蛍光分子 *n*-(9-anthroxyloxy) stearic acid (*n*-AS: *n* = 2, 9, 12) を液液界面に吸着させ, その蛍光挙動を検討した⁵⁵⁾. 有機相として 1×10^{-8} M *n*-AS のヘプタン溶液, 水相として 2×10^{-2} M リン酸緩衝液 (pH 7) を調製した. 2AS の界面蛍光時間分解スペクトルを Fig. 14 に示す. $-0.1 \sim 0.2$ ns の時間領域で観測された 460 nm 付近の蛍光極大は $0.2 \sim 0.5$ ns の時間領域で 480 nm に移動し, その後顕著な変化は見られなかった. 9AS 及び 12AS でも同様のダイナミックストークスシフトが観測された. AS の CT 状態形成後の蛍光極大波長は, 溶媒極性の増加に伴って長波長化することが知られている. ことから, このダイナミックストークスシフトは界面付近での微視的極性あるいは誘電率の時間変化を意味する. また, AS の界面蛍光減衰曲線は, 観測波長依存性を含む二準位モデルに従って解析できることから, 界面吸着した AS が CT 状態形成前後では異なる溶媒和状態に緩和していることが明らかとなった. 以上の結果から, CT 状態形成後に発色団近傍における水分子の存在量が時間とともに増加すると考えられる. 更に, AS の

界面蛍光寿命は 2AS, 9AS, 12AS の順に長くなった。AS の蛍光は水分子によって消光されることから、アルキル鎖長の変化に伴う寿命値の変化は、界面近傍において水の濃度勾配が存在することを示唆している。これらの結果、液液界面では界面からの距離に応じて溶媒環境が異なること、及び界面近傍に存在する溶質分子の励起状態緩和前後において、溶媒分子が移動するという特異な溶媒和過程の存在が示された。

5 液液界面反応

5.1 8-キノリノール誘導体の錯生成機構

二相を激しく振り混ぜる溶媒抽出においては、バルク相の反応に加え、著しく増大した液液界面での反応が無視できない。そこで、長さの異なるアルキル鎖を持つ 8-キノリノール誘導体を用い、動的界面張力測定によって、また電気化学的イオン移動測定との組み合わせによって、液液界面における錯生成反応を解析した。8-キノリノール誘導体を用いる利点としては、抽出試薬としてバルク溶液中での反応挙動がよく知られていることや、それ自身は界面吸着性を持たず、金属イオンと錯体を形成して初めて界面に吸着することなどが挙げられる。解析の結果、反応機構がバルク水溶液中と異なる様々な因子に支配されることが明らかとなった⁵⁶⁾⁵⁷⁾。

(1) Zn^{2+} 水相に Zn^{2+} 、有機相にキレート試薬が共に存在するとき、界面張力は液液界面生成直後から急激に減少し、約 10 秒で平衡に達した (Fig. 15, a)。この経時変化はキレート試薬の拡散支配を仮定した理論式によって良好に表すことができる。また、電気化学測定でも可逆的なイオン移動波が観測され、解析から 1:1 錯体 $Zn(C_8Q)^+$ のイオン移動であることが分かった。これらの結果は、液液界面における錯生成速度が非常に速いことを示している。バルク水溶液中における 8-キノリノール類と Zn^{2+} の錯生成反応は通常反応支配であるため、キレート試薬の拡散律速となるのは液液界面反応の特徴であると言える。

(2) Ni^{2+} アルキル鎖が短い配位子 (HC_1Q 等, Fig. 15, b) では、 Zn^{2+} の場合と同様拡散支配であった。しかし、アルキル鎖が長い HC_5Q などでは界面張力は指数関数的に減少し (Fig. 15, c)、解析から界面での錯生成が律速であることが分かった。更に、界面における錯生成速度定数 k についてバルク中では通常見られない以下の特徴を見いだした。

- (1) k は、アルキル鎖長の増大とともに小さくなる
- (2) k は、同じ実験条件におけるバルク水溶液中のそれと比較して約 40 倍大きい

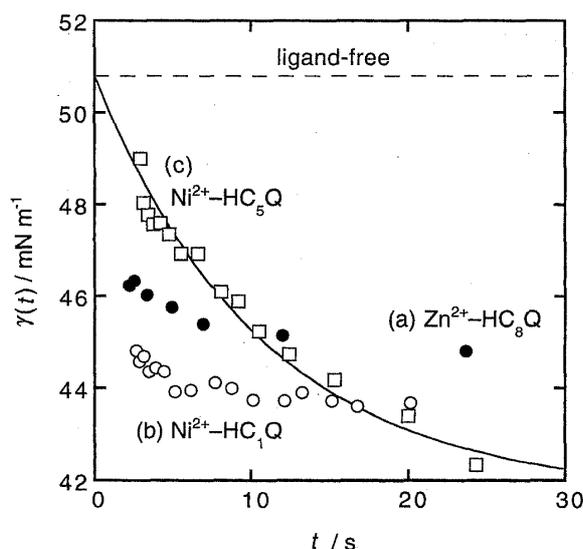


Fig. 15 Dynamic interfacial tension at the heptane/water interface

Aqueous phase: 10 mM MCl_2 ($M^{2+} = Ni^{2+}, Zn^{2+}$) and 70 mM NaCl; Heptane phase: 0.25 mM HC_nQ

- (3) k は、対陰イオンの影響を受ける [具体的には、 $k(ClO_4^-) > k(Cl^-)$]

バルク水溶液中におけるこれらの試薬と Ni^{2+} との反応速度定数はアルキル鎖長によらず一定である⁵⁸⁾⁵⁹⁾。よって、 k がアルキル鎖長に依存するのは、界面における試薬の存在環境が試薬の疎水性によって異なることを示唆している。また、 k がバルク中と比較して大きいことは、(1) 界面ではこれらの試薬がキレート部位を水相に向けて配向していること、(2) 界面の誘電率がバルク水中より低いために電荷の中和を含む反応がより起こりやすいこと、などに起因すると考えられる。

5.2 水素結合性レセプターを用いた陰イオン認識

水素結合は比較的弱い結合でありながら (~数十 kJ/mol)、高い方向性を持ち、核酸における相補塩基対形成や酵素-基質間相互作用など生体中の様々な分子認識系において重要な役割を演じている。これまで、生体内の重要な構成成分の一つであるリン酸イオン等の陰イオンに対し、高い認識能を示す水素結合性人工レセプターが多数合成されてきた⁶⁰⁾。しかし、それらのほぼすべては、水溶液中では陰イオン-レセプター間の水素結合が水分子による著しい妨害を受けるため機能せず、これらを用いた陰イオン認識は非プロトン性溶媒中で行われているのが現状である。

これに対し、生体中における酵素やイオン認識タンパ

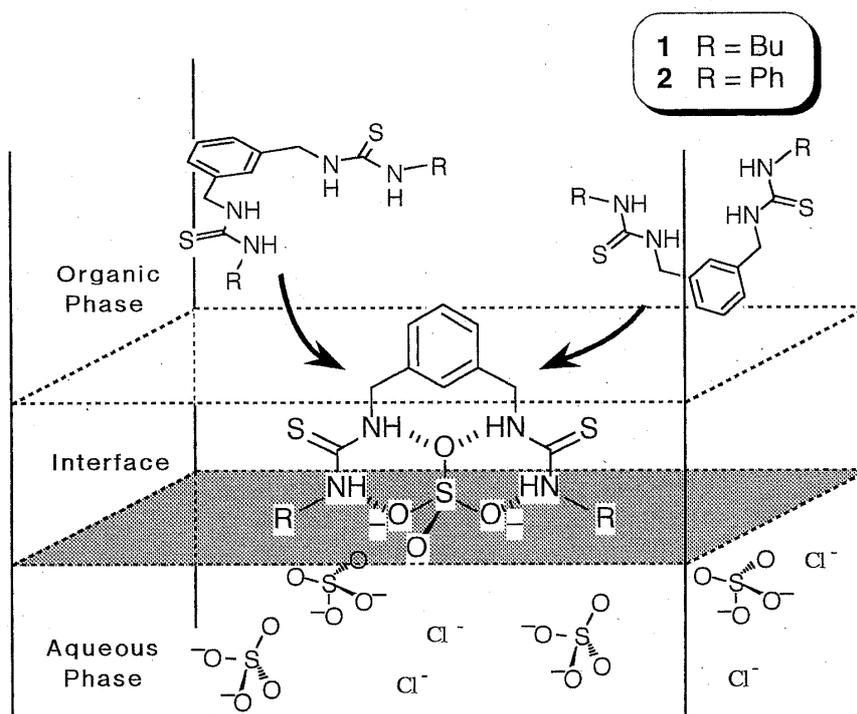


Fig. 16 Schematic drawing of sulfate ion recognition via hydrogen bonding at the heptane/water interface

ク質の多くは、疎水性部位に囲まれたポケット状空間を水素結合による認識場として利用している。そこで著者らは、界面で特異的な応答が期待できる分子認識試薬の合成⁶¹⁾⁶²⁾と、それらの組み合わせやシクロデキストリンなどとの複合体形成による超分子システムの開発⁶³⁾⁶⁴⁾、及び固液界面や液液界面を新たな分子認識場として利用する試み⁶⁵⁾を行っている。ここでは、これらのうち液液界面の溶媒極性を利用したホスト-ゲスト間水素結合に基づく陰イオン認識について紹介する。

5・2・1 液液界面におけるホスト-ゲスト間水素結合
液液界面の分子レベルでの構造については、最近まで分子動力学計算等による報告例があるのみであったが、界面が有機相と水相の中間の極性を有する混合領域であることは実験的にも証明された。このことは、陰イオンレセプター間の水素結合が界面において効率良く機能し得ることを示唆し、二次元性など界面の特異性を利用した分子認識場を構築できる可能性を示している。実際に、界面張力測定によって、水素結合部位としてチオ尿素基を有するレセプター (1, 2) が液液界面で陰イオンと錯形成することを見いだした。これらのレセプターは、単に有機相に溶解させた状態では界面吸着性を示さないが、水相に陰イオンが存在するとその吸着性が増大

し、界面張力を著しく減少させる。すなわち、Fig. 16 に示されるように、水素結合を介してチオ尿素基と陰イオンが錯生成し、液液界面において効果的なイオン認識が達成されているものと考えられる⁶⁵⁾。

5・2・2 液液界面における選択的陰イオン輸送
生体膜中に存在するキャリアタンパク質は、多点水素結合によって高選択的な陰イオン輸送を達成している。これらの生体模倣という観点だけでなく、高感度なセンシングシステムの確立という観点からも、イオン輸送の人工系での構築は重要である。これまで電気化学的イオン移動が陽イオンに限定されていたのに対して、ホスト分子系を選択により、陰イオンのイオン促進移動を世界で初めて実現した⁶⁶⁾。Fig. 17 に陰イオンとして硫酸イオンを用いた場合のイオン移動ポラログラムを示す。界面を挟んで電位差を印加すると、DCE 相にイオンホアが存在しない場合は SO_4^{2-} のイオン移動波のみが観測されるが、DCE 相にホスト 2 が存在すると -700 mV 付近に新たなイオン移動波が現れる。このことは、ホスト 2 が DCE/水界面において SO_4^{2-} と錯形成し、錯体 ($2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$) が DCE 相に移動することを示している。

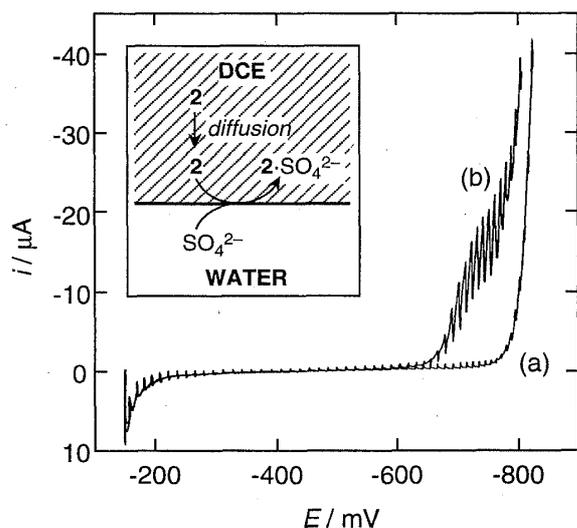


Fig. 17 Ion transfer polarograms for SO_4^{2-}
 Aqueous phase: 0.5 M Na_2SO_4 ; DCE phase: 0.05 M
 THATPB and 0 mM (a) or 0.5 mM (b) **2**

6 おわりに

溶液が接する界面は、自然界に普遍的に存在し、かつ特異的・選択的な化学反応が生じうる場でもある。従来、多くの表面分析法が開発され、利用されてきたが、それらの多くは超高真空下での表面研究に利用されているのが現状である。それらの方法は、生体系をはじめ、分析化学が対象とする多くの溶液系には適用困難である。なおかつ、バルクの影響を受けずに界面のみを高感度に分析する手法はそれほど多くはない。液液界面や固液界面における分子の反応挙動に関して現在までに多くの研究がなされてきたにもかかわらず、それらは依然各論的なものにとどまっており、新たな反応場、分子認識場の創製という観点からは、化学システムの面でも計測システムの面でも、まだ未発達な状況にある。種々の分析手法を用いた多方向からのアプローチによって、界面反応を支配する本質的な因子の解明が初めて可能となる。同時に、それは基礎学問として界面現象に対する理解を深めることにもつながり、また人工認識系の開発をはじめとした化学センシングシステム構築に対する基礎を与えるものと期待される。

文 献

- 1) A. G. Volkov, D. W. Deamer (Ed.): "Liquid-Liquid Interfaces - Theory and Methods", (1996), (CRC Press, Boca Raton).
- 2) A. G. Volkov, D. W. Deamer, D. L. Tanelian, V. S. Markin (Ed.): "Liquid Interfaces in Chemistry and Biology", (1998), (John Wiley & Sons, Chicester).
- 3) R. Varma, J. R. Selman (Ed.): "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes", (1991), (John Wiley & Sons, Chicester).
- 4) 山田太郎, 板谷謹悟: ぶんせき (*Bunseki*), **1997**, 112.
- 5) M. Kunitake, N. Batina, K. Itaya: *Langmuir*, **11**, 2337 (1995).
- 6) N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya: *J. Electroanal. Chem.*, **405**, 245 (1996).
- 7) K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake, K. Itaya: *J. Phys. Chem.*, **100**, 7185 (1996).
- 8) M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya: *Langmuir*, **13**, 1607 (1997).
- 9) S.-L. Yau, Y.-G. Kim, K. Itaya: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7795 (1996).
- 10) S.-L. Yau, Y.-G. Kim, K. Itaya: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3547 (1997).
- 11) T. Uchida, K. Suzuki, N. Teramae: (unpublished result).
- 12) T. F. Heinz, G. A. Reider: *Trends in Anal. Chem.*, **8**, 235 (1989).
- 13) K. B. Eisenthal: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 627 (1992).
- 14) K. B. Eisenthal: *Acc. Chem. Res.*, **26**, 636 (1993).
- 15) R. M. Corn, D. A. Higgins: *Chem. Rev.*, **94**, 107 (1994).
- 16) K. B. Eisenthal: *J. Phys. Chem.*, **100**, 12997 (1996).
- 17) T. F. Heinz, H. W. K. Tom, Y. R. Shen: *Phys. Rev. A*, **28**, 1883 (1983).
- 18) P. D. Lazzaro, P. Matalono, F. D. Martini: *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 103 (1985).
- 19) E. S. Peterson, C. B. Harris: *J. Chem. Phys.*, **91**, 2683 (1989).
- 20) D. A. Higgins, S. K. Byerly, M. B. Abrams, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **95**, 6984 (1991).
- 21) Y. A. Gruzdkov, V. N. Parmon: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 4017 (1993).
- 22) S. G. Grubb, M. W. Kim, T. Raising, Y. R. Shen: *Langmuir*, **4**, 452 (1988).
- 23) A. J. Bell, J. G. Frey, T. J. VanderNoot: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 2027 (1992).
- 24) D. A. Higgins, R. R. Naujok, R. M. Corn: *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 485 (1993).
- 25) K. L. Kott, D. A. Higgins, R. J. McMahon, R. M. Corn: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5342 (1993).
- 26) D. A. Higgins, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **97**, 489 (1993).
- 27) J. C. Conboy, J. L. Daschbach, G. L. Richmond: *Appl. Phys. A*, **59**, 623 (1994).
- 28) J. C. Conboy, J. L. Daschbach, G. L. Richmond: *J. Phys. Chem.*, **98**, 9688 (1994).
- 29) A. A. T. Luca, P. Hebert, P. F. Brevet, H. H. Girault: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1763 (1995).
- 30) A. A. T. Luca, P. Hebert, P. F. Brevet, H. H.

- Girault: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3079 (1996).
- 31) R. R. Naujok, H. J. Paul, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **100**, 10497 (1996).
- 32) H. J. Paul, R. M. Corn: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4494 (1997).
- 33) J. C. Comboy, G. L. Richmond: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 983 (1997).
- 34) D. T. Cramb, S. C. Wallace: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2741 (1997).
- 35) T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, Y. R. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 478 (1982).
- 36) N. E. van Wyck, E. W. Koenig, J. D. Byers, W. M. Hetherington III: *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 153 (1985).
- 37) G. Marowsky, A. Gierulski, B. Dick: *Opt. Commun.*, **52**, 339 (1985).
- 38) S. A. Cresswell, J. K. Steehler: *Appl. Spectrosc.*, **41**, 1329 (1987).
- 39) G. Marowsky, R. Steinhoff, L. F. Chi, J. Hutter, G. Wagniere: *Phys. Rev. B*, **38**, 6274 (1988).
- 40) R. Steinhoff, L. F. Chi, G. Marowsky, D. Mobius: *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 843 (1989).
- 41) W. M. K. P. Wijekoon, Z. Z. Ho, M. W. Mull, G. G. Padmabandu, W. M. Hetherington III: *J. Phys. Chem.*, **96**, 10450 (1992).
- 42) R. Yam, G. Berkovic: *Langmuir*, **9**, 2109 (1993).
- 43) S. H. Lin, R. G. Alden, A. A. Villaeys, V. Pflumio: *Phys. Rev. B*, **48**, 3137 (1993).
- 44) H. Wang, E. Borguet, K. B. Eisenthal: *J. Phys. Chem. A*, **101**, 713 (1997).
- 45) A. A. Tamburello-Luca, Ph. Hebert, R. Antoine, P. F. Brevet, H. H. Girault: *Langmuir*, **13**, 4428 (1997).
- 46) A. Yamaguchi, T. Uchida, N. Teramae, H. Kaneta: *Anal. Sci.*, **13** (supplement), 85 (1997).
- 47) T. Shioya, S. Tsukahara, N. Teramae: *Chem. Lett.*, **1996**, 469.
- 48) T. Shioya, S. Tsukahara, N. Teramae: *Chem. Lett.*, **1997**, 695.
- 49) K. Nochi, A. Yamaguchi, T. Uchida, N. Teramae: (in preparation).
- 50) A. Yamaguchi, T. Uchida, N. Teramae: (in preparation).
- 51) T. Uchida, A. Yamauchi, T. Ina, N. Teramae: (in preparation).
- 52) K. Bessho, T. Uchida, A. Yamaguchi, T. Shioya, N. Teramae: *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 381 (1997).
- 53) L. Stryer: *J. Mol. Biol.*, **13**, 482 (1965).
- 54) A. Yamauchi, T. Uchida, N. Teramae: (unpublished result).
- 55) T. Yamashita, T. Uchida, N. Teramae: (unpublished result).
- 56) T. Shioya, S. Nishizawa, N. Teramae: *Langmuir*, **14**, 4552 (1998).
- 57) T. Shioya, S. Nishizawa, N. Teramae: *Langmuir*, **15**, 2575 (1999).
- 58) S. Tagashira, K. Onoue, Y. Murakami, Y. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 286 (1992).
- 59) S. Tagashira, K. Onoue, Y. Murakami, Y. Sasaki: *Anal. Sci.*, **8**, 307 (1992).
- 60) F. P. Schmidtchen, M. Berger: *Chem. Rev.*, **97**, 1609 (1997).
- 61) S. Nishizawa, H. Kaneda, T. Uchida, N. Teramae: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2325.
- 62) S. Nishizawa, M. Watanabe, T. Uchida, N. Teramae: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 14.
- 63) S. Nishizawa, Y. Kato, N. Teramae: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9463 (1999).
- 64) A. Yamauchi, T. Hayashita, S. Nishizawa, M. Watanabe, N. Teramae: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2319 (1999).
- 65) T. Shioya, T. Yokobori, N. Nishizawa, N. Teramae: (in preparation).
- 66) T. Shioya, S. Nishizawa, N. Teramae: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11534 (1998).

要 旨

液液界面や固液界面に吸着した分子の示す特異的な挙動を解析するには界面に選択的に応答する分析手法が必要不可欠である。そのような方法の例として、電気化学 STM, 共鳴第二高調波発生分光法, 時間分解全反射蛍光分光法を用いた界面吸着分子の解析について述べる。更に液液界面における錯生成反応や分子認識反応の解析を動的表面張力やイオン移動の測定により行い, 界面が分析化学反応に対して特異性を示す結果を述べる。